

PCT/JP 02/13762

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 24 JAN 2003

WIPO 27.1.2002

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年12月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-396221

[ST.10/C]:

[JP2001-396221]

出 願 人

Applicant(s):

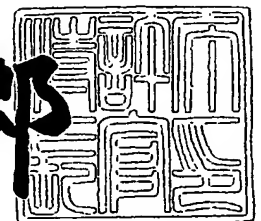
昭和電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2002年12月13日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



BEST AVAILABLE COPY 出証番号 出証特2002-3098842

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H130412

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01F 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区恵比須町 8 番地 昭和電工株式会社 横浜生産・技術統括部内

【氏名】 上村 勝彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区恵比須町 8 番地 昭和電工株式会社 横浜生産・技術統括部内

【氏名】 渋谷 奨

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100118740

【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

【氏名又は名称】 柿沼 伸司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102656

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】アルミナ粒、アルミナ粒の製造方法およびアルミナ粒を含む組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】体積換算の50%累積平均径(D50)が3~6 $\mu$ mの範囲内であり、D90とD10との比、D90/D10が2.5以下であり、12 $\mu$ m以上の粒子の比率が0.5質量%以下であり、20 $\mu$ m以上の粒子の比率が0.01質量%以下であり、1.5 $\mu$ m以下の粒子の比率が0.2質量%以下であり、 $\alpha$ 相を主相とすることを特徴とするアルミナ粒。

【請求項2】アルミナ粒の長軸径(DL)と短軸径(DS)との比、DL/DSが2以下であり、D50と平均一次粒子径(DP)との比、D50/DPが3以下であることを特徴とする請求項1に記載のアルミナ粒。

【請求項3】Na<sub>2</sub>O含有量が0.1%以下で、B含有量が80ppm以上で、CaO含有量が500ppm以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のアルミナ粒。

【請求項4】水酸化アルミニウムまたはアルミナに、硼素化合物およびハロゲン化合物およびカルシウム化合物を添加して焼成することを特徴とするアルミナ粒の製造方法。

【請求項5】ハロゲン化合物が、ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化カルシウム、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化水素からなる群から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項4記載のアルミナ粒の製造方法。

【請求項6】硼素化合物が、硼酸、酸化硼素、硼酸塩から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項4または5に記載のアルミナ粒の製造方法。

【請求項7】ハロゲン化合物が、弗化アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化アンモニウム、弗化アンモニウム、弗化カルシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、弗化マグネシウム、弗化水素、塩化水素からなる群から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項4~6の何れか1項に記載のアルミナ

粒の製造方法。

【請求項 8】カルシウム化合物が、弗化カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種以上であることを特徴とする請求項 4～7 の何れか 1 項に記載のアルミナ粒の製造方法。

【請求項 9】硼素化合物の添加量が硼酸換算のアルミナに対する比率で 0.05～0.50 質量%の範囲内で、カルシウム化合物の添加量が Ca 換算のアルミナに対する比率で 0.03～0.10 質量%の範囲内で、ハロゲン化物の添加量が、アルミナに対する比率で 0.20～0.70 質量%の範囲内であることを特徴とする請求項 4～8 の何れか 1 項に記載のアルミナ粒の製造方法。

【請求項 10】焼成温度が、1200～1550℃の範囲内であり、最高温度保持時間が 10 分～10 時間の範囲内であることを特徴とする請求項 4～9 の何れか 1 項に記載のアルミナ粒の製造方法。

【請求項 11】解砕を、ノズル噴出圧力が相対圧で、 $2 \sim 6 \times 10^5 \text{ Pa}$  の範囲で気流式粉碎機で行うか、またはアルミナボールを用いたボールミルや振動ミルで行い気流式分級機で微粒を除去することを行うことを特徴とする請求項 4～10 の何れか 1 項に記載のアルミナ粒の製造方法。

【請求項 12】請求項 4～11 の何れか 1 項に記載のアルミナ粒の製造方法により製造したアルミナ粒。

【請求項 13】請求項 1～3 または 12 の何れか 1 項に記載のアルミナ粒を含むセラミックス組成物。

【請求項 14】アルミナ粒の含有量が 10 質量%以上 90 質量%以下であることを特徴とする請求項 13 記載の組成物。

【請求項 15】請求項 1～3 または 12 の何れか 1 項に記載のアルミナ粒と高分子化合物を含む組成物。

【請求項 16】高分子化合物が、脂肪族系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 15 に記載の組成物。

【請求項 17】アルミナ粒の含有量が 80 質量%以上であることを特徴とする請

請求項 1 5 または 1 6 に記載の組成物。

【請求項 1 8】高分子化合物が、オイル状物質であることを特徴とする請求項 1 5 ～ 1 7 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 9】高分子化合物が、4 0℃～1 0 0℃の温度範囲内において、軟化点あるいは熔融温度を有することを特徴とする請求項 1 5 ～ 1 8 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 0】請求項 1 5 ～ 1 9 の何れか 1 項に記載の組成物を含む熱伝導性組成物。

【請求項 2 1】請求項 2 0 に記載の組成物を発熱体と放熱体の間に設けた電子部品または半導体装置

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルミナ粒子に関し、特に電子部品の基板原料、封止材料、充填剤、仕上げラッピング材、または耐火物、ガラス、セラミックスおよびそれらを含む複合材における骨材等に有用な、粒度分布がシャープで粗粒や微粒が少なく、低摩耗性かつフロー特性に優れたアルミナ粒子を工業的に安価で製造する方法およびその製法により得られたアルミナ粒子及びそれを含有する組成物に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、マルチメディアに代表される高度情報通信の実現に向け、これらの装置に使用される電子部品に対し、高速化・高周波化やモジュール化の対応が要求されており、誘電率を低下させるなど電気的特性の改善などが重要な開発課題となっている。また、その電子部品の高集積化、高密度化に伴って、チップ当りの電力消費量も増大の一途にあり、発生した熱を効率良く放熱し、電子部品素子の温度上昇を少なくすることも重要な開発課題になっている。そして、半導体の絶縁封止材料や、部品を実装する基板材料、放熱スパーサーなどの充填剤として、粒度分布がシャープでかつ熱伝導性の優れたアルミナ、特にコランダム（ $\alpha$ -アル

ミナ) が注目され、さまざまな分野で使用されている。

【0003】

このようなコランダム粒子としては、電融アルミナ、焼結アルミナなどの粉碎品に、水酸化アルミニウムを単独で、または結晶促進剤として公知の他の薬剤を併用して添加し、焼成することでカッティングエッジを有しない、形状が球状化した平均粒子径  $5 \sim 35 \mu\text{m}$  のコランダム粒子が提案されている（特開昭 62-191420 号公報）。

【0004】

また、そのなかで平均径が  $5 \mu\text{m}$  以下の場合は、水酸化アルミニウムに結晶成長剤を添加する公知の方法で丸味のある粒子形状のものが得られるとしている。

【0005】

例えば、特開平 5-43224 号公報では、水酸化アルミニウムを焼成する際に  $700^{\circ}\text{C}$  以下にて十分に脱水熱分解した後に昇温して、 $\alpha$  化率 90% 以上の中間焼成物とし、フッ素硬化剤の存在下で焼成することで球状アルミナが得られるとしている。

【0006】

また、パイヤー法のアルミナを高温プラズマや酸素水素炎中に噴射し、溶融させながら急冷することにより結晶粒が丸み化する、いわゆる溶射法が知られているが、この場合は、熱原単位が大きく、経済的でないばかりか、得られるアルミナは  $\alpha$ -アルミナが主成分ながら、 $\delta$ -アルミナなどを副生物として含み、熱伝導率が小さくなるため好ましくない。

【0007】

一方、コランダム粒子としては電融アルミナや焼結アルミナの粉碎品が知られているが、いずれも鋭いカッティングエッジを持つ不定形状の粒子であり、ゴム・プラスチックに充填する際、混練機、成形金型等の磨耗が大きく好ましくない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

携帯電話などの電子部品などに見られるように高速化・高周波化やモジュール

化への対応が求められている。それらに用いられる多層基板特にガラスセラミックス基板は誘電率が低く配線の導体損失や受動部品内蔵化など有利といわれているが、アルミナセラミックス基板に比べ強度や誘電損失などが劣っている。ガラスセラミックス基板の特性向上には従来よりフィラーとして使用されているアルミナ特性には見られない丸味状でかつ微粒でかつ粒度分布がシャープでかつ有効な化学成分を含むことが不可欠である。

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、粒子径が小さくなるにつれて、自己凝集力が強くなるため、ガラス・ゴム・プラスチックに充填する際に、流動性が悪化したり、ガラス・ゴム・プラスチック組成物中に凝集粒として存在し、逆に強度や熱伝導率を低下させる原因にもなる。従って、結晶粒の微粒化にも限界が存在する。

## 【 0 0 1 0 】

特開平 6 - 1 9 1 8 3 3 号公報に開示されたアルミナ粒は形状的には、この用途に適しているが、*In-situ* CVD法という特殊な製法で作られており、他のアルミナと比較して、非常に高価となり経済的でない。また特性面でも、粒度分布が広いという欠点があった。

## 【 0 0 1 1 】

また、上述の特開昭 6 2 - 1 9 1 4 2 0 号公報では粒度が粗く最大粒子径が大きくなりすぎ、特開平 5 - 4 3 2 2 4 号では凝集粒が硬く粉砕すると粒度分布が広くなるという欠点があった。

## 【 0 0 1 2 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は上記の現状に鑑み鋭意研究した結果、以下に示した特性のアルミナ粒を用いると上記課題が解決できること、またこの特性のアルミナ粒を効率よく製造できる製造方法を見出し本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明は以下に関する。

(1) 体積換算の 5 0 % 累積平均径 ( $D_{50}$ ) が  $3 \sim 6 \mu m$  の範囲内であり、 $D_{90}$  と  $D_{10}$  との比、 $D_{90}/D_{10}$  が 2. 5 以下であり、 $12 \mu m$  以上の粒子

の比率が0.5質量%以下であり、 $20\mu\text{m}$ 以上の粒子の比率が0.01質量%以下であり、 $1.5\mu\text{m}$ 以下の粒子の比率が0.2質量%以下であり、 $\alpha$ 相を主相とすることを特徴とするアルミナ粒。

## 【0014】

(2) アルミナ粒の長軸径(DL)と短軸径(DS)との比、 $DL/DS$ が2以下であり、D50と平均一次粒子径(DP)との比、 $D50/DP$ が3以下であることを特徴とする(1)に記載のアルミナ粒。

## 【0015】

(3)  $\text{Na}_2\text{O}$ 含有量が0.1%以下で、B含有量が80ppm以上で、 $\text{CaO}$ 含有量が500ppm以上であることを特徴とする(1)または(2)に記載のアルミナ粒。

## 【0016】

(4) 水酸化アルミニウムまたはアルミナに、硼素化合物およびハロゲン化物およびカルシウム化合物を添加して焼成することを特徴とするアルミナ粒の製造方法。

## 【0017】

(5) ハロゲン化物が、ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化カルシウム、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化水素からなる群から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする(4)に記載のアルミナ粒の製造方法。

## 【0018】

(6) 硼素化合物が、硼酸、酸化硼素、硼酸塩から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする(4)または(5)に記載のアルミナ粒の製造方法。

## 【0019】

(7) ハロゲン化物が、弗化アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化アンモニウム、弗化アンモニウム、弗化カルシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、弗化マグネシウム、弗化水素、塩化水素からなる群から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする(4)～(6)の何れか1項に記載のアルミナ粒の製造方法。



## 【 0 0 2 0 】

( 8 ) カルシウム化合物が、弗化カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種以上であることを特徴とする ( 4 ) ～ ( 7 ) の何れか 1 項に記載のアルミナ粒の製造方法。

## 【 0 0 2 1 】

( 9 ) 硼素化合物の添加量が硼酸換算のアルミナに対する比率で 0 . 0 5 ～ 0 . 5 0 質量%の範囲内で、カルシウム化合物の添加量が Ca 換算のアルミナに対する比率で 0 . 0 3 ～ 0 . 1 0 質量%の範囲内で、ハロゲン化物の添加量が、アルミナに対する比率で 0 . 2 0 ～ 0 . 7 0 質量%の範囲内であることを特徴とする ( 4 ) ～ ( 8 ) の何れか 1 項に記載のアルミナ粒の製造方法。

## 【 0 0 2 2 】

( 1 0 ) 焼成温度が、 1 2 0 0 ～ 1 5 5 0 ℃ の範囲内であり、最高温度保持時間が 1 0 分 ～ 1 0 時間の範囲内であることを特徴とする ( 4 ) ～ ( 9 ) の何れか 1 項に記載のアルミナ粒の製造方法。

## 【 0 0 2 3 】

( 1 1 ) 解砕を、ノズル噴出圧力が相対圧で、  $2 \sim 6 \times 10^5 \text{ Pa}$  の範囲で気流式粉碎機で行うか、またはアルミナボールを用いたボールミルや振動ミルで行い気流式分級機で微粒を除去することを行うことを特徴とする ( 4 ) ～ ( 1 0 ) の何れか 1 項に記載のアルミナ粒の製造方法。

## 【 0 0 2 4 】

( 1 2 ) ( 4 ) ～ ( 1 1 ) の何れか 1 項に記載のアルミナ粒の製造方法により製造したアルミナ粒。

## 【 0 0 2 5 】

( 1 3 ) ( 1 ) ～ ( 3 ) または ( 1 2 ) の何れか 1 項に記載のアルミナ粒を含むセラミックス組成物。

## 【 0 0 2 6 】

( 1 4 ) アルミナ粒の含有量が 1 0 質量%以上 9 0 質量%以下であることを特徴とする ( 1 3 ) 記載の組成物。

## 【 0 0 2 7 】

(15) (1) ~ (3) または (12) の何れか1項に記載のアルミナ粒と高分子化合物を含む組成物。

【0028】

(16) 高分子化合物が、脂肪族系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする(15)に記載の組成物。

【0029】

(17) アルミナ粒の含有量が80質量%以上であることを特徴とする(15)または(16)に記載の組成物。

【0030】

(18) 高分子化合物が、オイル状物質であることを特徴とする(15) ~ (17) の何れか1項に記載の組成物。

【0031】

(19) 高分子化合物が、40℃ ~ 100℃の温度範囲内において、軟化点あるいは溶融温度を有することを特徴とする(15) ~ (18) の何れか1項に記載の組成物。

【0032】

(20) (15) ~ (19) の何れか1項に記載の組成物を含む熱伝導性組成物。

【0033】

(21) (20) に記載の組成物を発熱体と放熱体の間に設けた電子部品または半導体装置

【0034】

【発明の実施の形態】

本発明のアルミナ粒は、体積換算の50%累積平均径(D50)が3 ~ 6  $\mu\text{m}$ の範囲内であり、D90とD10との比、D90/D10が2.5以下であり、12  $\mu\text{m}$ 以上の粒子の比率が0.5質量%以下であり、20  $\mu\text{m}$ 以上の粒子が0.01質量%以下であり、1.5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子の比率が0.2質量%以下であ

り、 $\alpha$ 相を主相とすることを特徴とする。

【0035】

$\alpha$ 相を主相とするとは、アルミナ粒に占める $\alpha$ 相の比率が95質量%以上、より好ましくは98質量%以上であることを示す。 $\alpha$ 相の比率の求め方は以下の方法による。

【0036】

アルミナ粒のX線回折分析を下記の条件で行う。

【0037】

ターゲット	Cu・ $\alpha$
スリット	0.3mm
スキャンスピード	2度/分
スキャン範囲	$2\theta = 10 \sim 70$ 度

【0038】

$2\theta = 68.2$ 度のピーク ( $\alpha$ アルミナピーク) 高さをA、 $2\theta = 63.1$ 度のピーク ( $\kappa$ アルミナピーク) 高さをB、 $2\theta = 69.5$ 度のベースラインの値をCとして、

$$\alpha \text{ 相の比率} = (A - C) / ((A - C) + (B - C)) \times 100$$

、とする。

【0039】

本発明での体積換算の累積平均径は公知の粒度分布測定装置で求めることができる。例えば、レーザー回折粒度分布測定装置を用いるのが好ましい。また、 $20 \mu\text{m}$ のような粒子径の評価方法としては、極微粒粉分級機で超音波分散させながら水篩し、篩上に残った残渣量で確認することが好ましい。

【0040】

このようなアルミナ粒を用いることにより特にガラスセラミックス組成物の充填材に適したアルミナ粒を提供することができる。D50は $3 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲内である必要があるが、D50を $3.5 \sim 4.5 \mu\text{m}$ の範囲内であるとより好ましい。粒子径の大きさは主材料であるガラスフリットの粒子径にマッチングすることが望ましいが、D50が $6 \mu\text{m}$ を超えたりD50が $3 \mu\text{m}$ より小さくなると、

基板強度が低下し特性悪化を生じる。また、 $(D90/D10)$  は 2.5 以下とする必要があるが 2.2 以下とするとより好ましい。 $(D90/D10)$  が 2.5 より大きくなると、粒度分布がブロードとなり、ガラスとの反応が均一にならず強度が低下する。さらに、粒子径で  $12\mu\text{m}$  以上の粒子の比率が 0.5 質量% より高く、また、 $20\mu\text{m}$  以上の粒子が 0.01 質量% よりも大きくなると基板の耐電圧特性が悪化する。粒子径が  $1.5\mu\text{m}$  以下の粒の比率が 0.2 質量% より高くなると組成物の流動性が悪化し、誘電損失も高くなる。

## 【0041】

また、本発明のアルミナ粒では、長軸径 (DL) と短軸径 (DS) との比 ( $DL/DS$ ) を 2 以下とし、 $D50$  と平均一次粒子径 (DP) との比 ( $D50/DP$ ) を 3 以下とすることがガラスセラミックス組成物の充填材に適したアルミナ粒を提供する上で好ましい。

## 【0042】

$(DL/DS)$  が 2 より大きくなると、粒子形状が扁平となり基板強度や組成物の熱伝導率が低下する。また、 $(D50/DP)$  が 3 より大きくなると、凝集粒に近くなり、基板強度の低下や組成物の流動性が悪化する。

## 【0043】

本発明での、アルミナ粒の長軸径、短軸径の測定には SEM (走査電子顕微鏡) を用いた二次電子像写真解析により行う。また平均一次粒子径は BET 比表面積から次式により換算する。

## 【0044】

一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) =  $6 / (\text{アルミナの真密度} \times \text{BET 比表面積 (単位: } \text{m}^2/\text{g}))$

## 【0045】

なお、アルミナの真密度は、 $3.987\text{g}/\text{cm}^3$  とする。また BET 比表面積は窒素吸着法により測定する。

## 【0046】

本発明のアルミナ粒は、 $\text{Na}_2\text{O}$  含有量が 0.1% 以下好ましくは 0.05% 以下であることが望ましい。 $\text{Na}_2\text{O}$  が 0.1% を超えると焼結特性が悪化し、

絶縁材料としての信頼性を低下させる。また、B含有量は80ppm以上で好ましくは100ppm以上、CaO含有量が500ppm以上で好ましくは800ppm以上あることが望ましく、ガラスセラミックスの焼結時の焼結助剤として効果があり、特にガラスマトリックスとアルミナ粒子の粒界部分における液相焼結において反応が促進され、基板強度が高くなる。

本発明のアルミナ粒は、原料粉に、硼素化合物およびハロゲン化物およびカルシウム化合物を添加して焼成することにより製造することができる。原料粉には、水酸化アルミニウムまたはアルミナを用いるが、これらを含む混合粉や水酸化アルミニウムとアルミナの混合粉を用いてもかまわない。

原料粉としてアルミナを用いる場合は、好ましくはBET値が $10 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であることが好ましく、水酸化アルミニウムとの混合比率には特に限定はない。また、アルミナは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に $5 \text{ m}^2/\text{g}$ よりもBET値が小さくなると焼成時の $\alpha$ 結晶粒の成長に好ましくなく、範囲内であることが望ましい。

#### 【0047】

硼素化合物は、硼酸、酸化硼素、硼酸塩を用いることが好ましく、ハロゲン化物は、ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化カルシウム、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化水素からなる群から選ばれた少なくとも1種以上を用いることが望ましく、より好ましくは、弗化アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化アンモニウム、弗化アンモニウム、弗化カルシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、弗化マグネシウム、弗化水素、塩化水素を用いることが望ましく、カルシウム化合物は、弗化カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウムを用いることが好ましい。

#### 【0048】

なお、硼素化合物、ハロゲン化物、カルシウム化合物はそれぞれ別に添加しても良いが、それぞれを兼ねた物質によって添加しても良い。例えば、カルシウムのハロゲン化物を添加した場合は、本発明におけるハロゲン化物およびカルシウム化合物を添加したことに相当する。また、硼素とカルシウムを含むハロゲン化物を添加する場合は、本発明における、硼素化合物、ハロゲン化物、カルシウム

化合物を添加することに相当する。

【0049】

本発明の製造方法において、硼素化合物の添加量が硼酸換算のアルミナに対する比率で0.05～0.5質量%の範囲内とするのが好ましく、より好ましくは、0.1～0.4質量%の範囲内とする。ハロゲン化物の添加量が、アルミナに対する比率で0.2～0.7質量%の範囲内とするのが好ましく、より好ましくは、0.3～0.6質量%の範囲内とする。また、カルシウム化合物の添加量がCa換算のアルミナに対する比率で0.03～0.1質量%の範囲内とすることが好ましく、より好ましくは、0.04～0.07質量%の範囲内とする。添加量が範囲内よりも少なくなると丸味状のアルミナ粒が成長せず好ましくない。また、添加量を範囲内よりも多くしても、ガラスセラミックス組成物の充填材に適したアルミナ粒を提供するという本発明の効果の向上が得られず、また経済的観点から好ましくない。

【0050】

なお、硼素化合物、ハロゲン化物、カルシウム化合物をそれぞれ別に添加する場合は上記の範囲内で添加することが好ましいが、それぞれを兼ねた物質によって添加する場合は次の方法により添加する。例えば、カルシウムのハロゲン化物を添加した場合は、カルシウム化合物の添加量はCa換算のアルミナに対する比率で算出し、ハロゲン化物の添加量はカルシウムのハロゲン化物の添加量で算出する。また、硼素とカルシウムを含むハロゲン化物を添加する場合は、硼素化合物の添加量は硼酸換算のアルミナに対する比率で算出し、カルシウム化合物の添加量はCa換算のアルミナに対する比率で算出し、ハロゲン化物の添加量は硼素とカルシウムを含むハロゲン化物の添加量で算出する。

【0051】

本発明における、焼成温度が、1200℃～1550℃の範囲内であり、最高温度保持時間が10分～10時間の範囲内とすることが好ましい。また、より好ましい焼成温度は、1350℃～1500℃であり、最高温度保持時間は30分～8時間の範囲内とすることがより好ましい。

【0052】

焼成温度が1200℃より低いとアルミナ粒が $\alpha$ 相化せず好ましくなく、最高温度保持時間が10分より短いとアルミナ粒が成長せず好ましくない。更に焼成温度が1550℃を越えたり、保持時間が10時間を超えても効果の向上は得られず経済的観点から好ましくない。焼成に使用される加熱炉の種類としては、単窯、トンネル窯、ロータリーキルンのような公知の手段で良い。

## 【0053】

本発明の製造方法は、水酸化アルミニウムまたはアルミナまたは水酸化アルミニウムとアルミナの混合粉に、硼素化合物とハロゲン化合物とカルシウム化合物を添加して焼成後、得られたアルミナ粒を、ノズル噴出圧力が相対圧で、 $2 \sim 6 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( $2 \sim 6 \text{ kgf/cm}^2$ ) の範囲で気流式粉碎機を用いて解砕するか、またはアルミナボールを用いたボールミルや振動ミルで解砕を行い気流式分級機で微粒を除去することが好ましい。気流式粉碎機のノズル噴出圧力は相対圧で、より好ましくは $3 \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ で、粉碎後のアルミナ粒子が所定の最大粒子径となるように、気流式粉碎機の風量、原料仕込量、気流式粉碎機に内蔵された分級機の回転数を適宜調整する。ノズル噴出圧力が $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下になると解砕ベースが低下し効率が悪くなる。また、 $6 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上になると粉碎強度が強くなり、本発明のガラスセラミックス組成物の充填材に適したアルミナ粒を提供することを阻害する。アルミナボールを用いたボールミルや振動ミルの、アルミナボールの大きさは10～25mm $\phi$ とするのが好ましく、粉碎時間は粉碎機の大きさ、能力にもよるが、ボールミルの場合は一般的には180分～420分の範囲内とする。そこで得られる解砕粉には粉碎が過度に進んだ微粒粉末が含まれる場合が多く、気流式分級機を用いて微粒部分を除去することが好ましい。

## 【0054】

本発明の製造方法で製造されるアルミナ粒子は、ホウ珪酸系ガラス、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスなどのガラスフリットに充填され、ガラスセラミックス組成物として好適に利用できる。特にアルミナ粒の含有量を10質量%以上90質量%以下とするのが好ましい。また、アルミナ粒の混合の割合が多くなりすぎるとガラスセラミックスの焼成温度を

高くしなければならず、誘電率も低下する。また、アルミナ粒の混合の割合が少なくなりすぎると基板強度が低下することから、より好ましくは20質量%から60質量%の範囲内にすることが好ましい。混合の割合はガラスセラミックスの焼成温度や材料強度に影響を与えることから目的に添った特性が得られる条件で使用することが望ましい。

## 【0055】

本発明の製造方法で製造されるアルミナ粒子は、好ましくはオイルやゴムやプラスチック等の高分子化合物に充填され、高熱伝導性グリース組成物、高熱伝導性ゴム組成物や高熱伝導性プラスチック組成物として好適に利用できる。特にアルミナ粒の含有量を80質量%以上とするのが好ましい。

## 【0056】

本発明の樹脂組成物を構成する高分子化合物は公知の高分子化合物を適用できるが、好ましい例としては、脂肪族系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂が挙げられる。

## 【0057】

これらの樹脂は、低分子量体でもあるいは高分子量体でもよい。あるいはオイル状でもゴム状、硬化物でもよい。使用する用途、環境によって任意に選択することができる。

## 【0058】

樹脂としては、炭化水素系樹脂（例えば、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ（エチレン-プロピレン）、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリ（イソブレン-ブチレン）、ポリブタジエン、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（ブタジエン-アクリロニトリル）、ポリクロロブレン、塩素化ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブチレン、オレフィン樹脂、石油樹脂、スチロール樹脂、ABS樹脂、クマロン・インデン樹脂、テルペン樹脂、ロジン樹脂、ジエン樹脂等）、（メタ）アクリル樹脂（例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-ノニル（



メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、グリシジル(メタ) アクリレート等のモノマーを単独で重合した樹脂、あるいは複数のモノマーを共重合した樹脂、ポリアクリロニトリル及び共重合体、ポリシアノアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリ(メタ) アクリル酸塩など)、酢酸ビニルおよびビニルアルコール系樹脂(例えば、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルエーテルなど)、含ハロゲン系樹脂(例えば、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ素系樹脂など)、含窒素ビニル樹脂(例えばポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾールなど)、ジエン系重合物(例えば、ブタジエン系合成ゴム、クロロプレン系合成ゴム、イソプレン系合成ゴムなど)、ポリエーテル類(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ヒドリンゴム、ペントン樹脂など)、ポリエチレンイミン類樹脂、フェノール系樹脂(例えば、フェノール・ホルマリン樹脂、クレゾール・ホルマリン樹脂、変性フェノール樹脂、フェノール・フルフラール樹脂、レゾルシン樹脂など)、アミノ樹脂(例えば、ユリア樹脂および変性ユリア樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、アニリン樹脂、スルホンアミド樹脂など)、芳香族炭化水素系樹脂(例えば、キシレンホルムアルデヒド樹脂、トルエン・ホルマリン樹脂など)、ケトン樹脂(例えば、シクロヘキサノン樹脂、メチルエチルケトン樹脂など)、飽和アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂(例えば、無水マレイン酸-エチレングリコール重縮合物、無水マレイン酸-無水フタル酸-エチレングリコール重縮合物等)、アリルフタレート樹脂(例えば、不飽和ポリエステル樹脂をジアリルフタレートで架橋した樹脂など)、ビニルエステル樹脂(例えば、末端に高反応性アクリル二重結合を持ち、主鎖がビスフェノールA系エーテル結合を有する一次ポリマーをスチレン、アクリルエステルなどで架橋した樹脂)、アリルエステル樹脂、ポリカーボネート、ポリリン酸エステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂(例えば、ポリジメチルシロキサンなどのシリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン樹脂、分子内にヒドロシロキサン、ヒドロキシシロキサン、アルコキシシロキサン、ビニルシロキサン構造を有し、触媒や熱によって硬化する反応性シリコーン樹脂樹脂など)、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンゴム

、エポキシ樹脂（例えばビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物、ノボラック型フェノール樹脂とエピクロロヒドリンの縮合物、ポリグリコール類とエピクロロヒドリンの縮合物等を用いたものなど）、フェノキシ型樹脂あるいはこれらの変性体等が挙げられる。これらは単独、あるいは複数で用いることができる。

#### 【0059】

これら高分子体は、低分子量でもあるいは高分子量でもよい。あるいはオイル状でもゴム状、硬化物でもよい。使用する用途、環境によって任意に選択することができる。

#### 【0060】

この中で特に、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂を用いるのが好ましい。

#### 【0061】

更に高分子体がオイル状物質であることが望ましい。アルミナ粒とオイルを混合したグリースは、発熱体と放熱対の凹凸に追従するとともに、その間隔を狭めることができ、放熱効果をより高めることができる。

#### 【0062】

使用できるオイルについては特に限定はなく、公知のものが使用でき、例えばシリコンオイル、石油系オイル、合成系オイル、フッ素系オイルなどが挙げられる。

#### 【0063】

また、熱伝導性組成物の取扱いを容易にするため、室温ではシート状であり、温度が上がると軟化、あるいは溶融してグリース状になる高分子が好ましい。その例としては特に限定はなく、公知のものが使用できる。例えば、熱可塑性樹脂、その低分子量体や、熱可塑性樹脂にオイルを添加して軟化点、あるいは溶融点を調整したものなどが挙げられる。軟化点、あるいは溶融点の温度範囲は、発熱体の温度にもよるが、40℃～100℃の範囲にあることが望ましい。

#### 【0064】

これらの熱伝導性樹脂は、電子部品や半導体装置の発熱する部分と放熱部品や

放熱板などの間に挟むことにより効率的に発生した熱を放出し、電子部品や半導体装置の熱劣化などを低減し、故障を減らしたり、寿命を延ばすことができる。具体的な電子部品あるいは半導体装置としては、特に限定はないが、コンピュータのCPU（中央演算素子）、PDP（プラズマディスプレイ）、二次電池あるいはその周辺機器（ハイブリッド電気自動車などにおいて二次電池と放熱体の間に記載熱伝導性組成物を設け温度制御を行ない電池特性を安定化させる装置）、同じく電動機の放熱器、ペルチェ素子、インバー、（ハイ）パワートランジスタなどが挙げられる。

## 【 0 0 6 5 】

以下、実施例、比較例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 6 6 】

## 【実施例】

## 【 0 0 6 7 】

## （実施例 1）

BET値が $20\text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナにほう酸を0.2質量%、弗化アルミニウムを0.03質量%、弗化カルシウムを0.1質量%、塩化アンモニウムを0.4質量%添加し、 $1450^\circ\text{C}$ で4時間焼成した。

## 【 0 0 6 8 】

焼成後、焼成物を取り出し、気流式粉碎機によりノズル噴出ゲージ圧力 $5 \times 10^5\text{ Pa}$ の条件で解砕した。解砕により得られた粒をX線回折によって調べたところ、 $\alpha$ 相が95%のアルミナであった。このアルミナ粒を、窒素吸着法によりBET比表面積を測定した。また、ヘキサメタリン酸ソーダを分散剤として使用して日機装（株）製のレーザー回折粒度分布測定装置マイクロトラックHRAにて、体積換算の累積平均径と粒度分布を測定した。また、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 粒子計の量は、極微粒粉分級機（Shodex-Ps）で超音波洗浄機（島田理化CH-30S-3A）で超音波分散させながら、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 篩を用いて水篩し、篩上に残った残渣を濾紙に移し、乾燥装置にて水分を蒸発させた後上皿天秤にて測定した。更に、SEM写真によりアルミナ粒の長軸径、短軸径を求めた。一次粒子径はBE

T比表面積から前記換算式で求めた。

【0069】

(実施例2～5、比較例1～4)

表1に記載した条件でアルミナ粒を製造した。実施例2および比較例1, 2, 4はボールミルで解砕した。また、実施例2では解砕後に気流式分級機で微粒を除去した。なお、表1に記載されていない条件については実施例1と同様とした。得られたアルミナ粒の評価結果を表1, 2に示す。

【0070】

(実施例6)

実施例1のアルミナ粒粉末を40質量部とほう珪酸ガラス粉末60質量部の割合で、溶剤(エタノール/トルエン)とアクリル系バインダーを加えてスラリーを得て、ドクターブレード法によりグリーンシートを成形した。得られたグリーンシートを1000℃で焼結し、JISR1601に基づいて磁器の抗折強度を測定した。評価結果を表3に示す。

【0071】

(実施例7)

実施例2のアルミナ粒を用いて、他の条件は実施例6と同様に行い抗折強度を測定した。評価結果を表3に示す。

【0072】

(比較例5)

比較例1のアルミナ粒を用いて、他の条件は実施例6と同様に行い抗折強度を測定した。評価結果を表3に示す。

【0073】

(比較例6)

比較例2のアルミナ粒を用いて、他の条件は実施例6と同様に行い抗折強度を測定した。評価結果を表3に示す。

【0074】

(実施例8)

実施例1のアルミナ粒80質量部にシリコンオイルKF96-100(信越

化学工業社製) を 2 0 質量部加え、遊星式攪拌・脱泡装置 (倉敷紡績社製 K K - 1 0 0 ) にて攪拌した。得られたグリースを ASTM (American Society for Testing and Materials) D 5 4 7 0 を参考にして作製した装置を用いて熱抵抗を測定した。評価結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 7 5 】

## (実施例 9)

実施例 2 のアルミナ粒 8 0 質量部にシリコンオイル K F 9 6 - 1 0 0 (信越化学工業社製) を 2 0 質量部加え、他の条件は実施例 8 と同様に行い熱抵抗を測定した。評価結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 7 6 】

## (比較例 7)

比較例 1 のアルミナ粒 8 0 質量部にシリコンオイル K F 9 6 - 1 0 0 (信越化学工業社製) を 2 0 質量部加え、他の条件は実施例 8 と同様に行い熱抵抗を測定した。評価結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 7 7 】

## (比較例 8)

比較例 2 のアルミナ粒 8 0 質量部にシリコンオイル K F 9 6 - 1 0 0 (信越化学工業社製) を 2 0 質量部加え、他の条件は実施例 8 と同様に行い熱抵抗を測定した。評価結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 7 8 】

【表 1】

表1		原料特性				焼成				解 碎	
	BET値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	添加量 (質量%) 対アルミナ比				解 碎	気流式 分級機				
		硼素化合物 硼酸	ハロゲン化合物 弗化アルミニウム		カルシウム化合物 弗化カルシウム						
			弗化アルミニウム	塩化アルミニウム							
実施例 1	アルミナ	20	0.2	0.03	0.4	0.1	気流式粉砕機	—			
実施例 2	アルミナ	20	0.2	0.03	0.4	0.1	ボールミル	実施			
実施例 3	アルミナ	20	0.2	0.03	0.4	0.1	気流式粉砕機	—			
実施例 4	アルミナ	20	0.3	0.03	0.4	0.1	気流式粉砕機	—			
実施例 5	水酸化アルミナ	—	0.2	0.03	0.4	0.1	気流式粉砕機	—			
実施例 6	混合	—	0.2	0.03	0.4	0.1	ボールミル	未実施			
比較例 1	アルミナ	20	0.3	0.05	0	0	ボールミル	未実施			
比較例 2	アルミナ	20	0	0.04	0.6	0	気流式粉砕機	—			
比較例 3	アルミナ	20	0.3	0.05	0	0	ボールミル	—			
比較例 4	アルミナ	20	0.2	0.03	0.4	0.1	ボールミル	未実施			

表 1

【表 2】

製品物性												
	BET値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	DP ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D50/DP	D90/D10	20 $\mu\text{m}$ 以上 比率(質量%)	12 $\mu\text{m}$ 以上 比率(質量%)	1.5 $\mu\text{m}$ 以下 比率(質量%)	DL/DS	Na <sub>2</sub> O (%)	B ppm	CaO ppm
実施例 1	0.7	2.06	4.5	2.2	2	0.003	0	0	1.6	0.02	150	850
実施例 2	0.7	2.18	4.7	2.15	1.9	0.002	0.1	0	1.5	0.02	150	850
実施例 3	0.7	2.06	4.1	2	2	0.004	0	0	1.7	0.02	150	980
実施例 4	0.6	2.35	5.2	2.19	2.3	0.006	0.2	0	1.8	0.02	180	850
実施例 5	0.8	1.98	3.8	1.93	2.1	0.002	0	0.2	1.6	0.02	150	850
実施例 6	0.7	2.12	4.1	1.91	1.8	0.002	0	0	1.6	0.02	150	850
比較例 1	1.8	0.84	1.5	1.8	0.8	0.03	0	49.4	2.3	0.05	180	150
比較例 2	1.1	1.33	4.2	3.15	3.9	0.1	2.1	4	2.5	0.03	2	150
比較例 3	1.1	1.39	2.9	2.08	2.1	0.003	0	3.8	2.2	0.05	180	150
比較例 4	1.3	1.18	3.4	2.87	3.1	0.04	0	8.4	1.7	0.02	150	850

【0079】

【表3】

表3	実施例 7	実施例 8	比較例 5	比較例 6
抗折強度(MPa)	370	360	250	251

【0080】

【表4】

表4	実施例 9	実施例 10	比較例 7	比較例 8
熱抵抗( $K \cdot cm^2/W$ )	0.1	0.11	0.15	0.16

気温35°C(恒温)、圧力0.7MPaでの測定値

【0081】

## 【発明の効果】

本発明のアルミナ粒を用いることにより、ガラスフリットとの馴染みを向上させることが可能となり、高強度なガラスセラミックス組成物を提供することが可能となった。また、ゴム、プラスチック、シリコンオイル系の樹脂組成物においては高い熱伝導性が得られた。本発明の組成物を、発熱体と放熱体との間に設けた電子部品あるいは半導体装置を製造することにより、従来より高速動作、高負荷に耐えうる高性能の電子部品や半導体装置を構成することが可能となった。



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 ガラスフリットとの馴染みが高い高強度なガラスセラミックス組成物や、高い熱伝導性が得られる樹脂組成物を製造可能なアルミナフィラーを提供する。

【解決手段】 アルミナ粒の体積換算の50%累積平均径(D50)を3~6 $\mu$ mの範囲内、D90とD10との比、D90/D10を2.5以下、12 $\mu$ m以上の粒子の比率を0.5質量%以下、20 $\mu$ m以上の粒子の比率を0.01質量%以下、1.5 $\mu$ m以下の粒子の比率を0.2質量%以下とし、 $\alpha$ 相を主相とする。また、アルミナ粒の長軸径(DL)と短軸径(DS)との比、DL/DSを2以下、D50と平均一次粒子径(DP)との比、D50/DPを3以下、Na<sub>2</sub>O含有量を0.1%以下、B含有量が80ppm以上、CaO含有量が500ppm以上とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-396221
受付番号	50101911201
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年12月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年12月27日

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名	昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**